

Verification of Translation

U.S. Patent Application

Title of the Invention: COBALT COMPOUND FOR USE IN ALKALINE
STORAGE BATTERY, METHOD FOR
MANUFACTURING THE SAME, AND POSITIVE
ELECTRODE PLATE OF ALKALINE STORAGE
BATTERY EMPLOYING THE SAME

I, Harumi Sasaki, whose full post office address is IKEUCHI·SATO
& PARTNER PATENT ATTORNEYS, OAP TOWER 26F, 8-30
TENMABASHI, 1-CHOME, KITA-KU, OSAKA-SHI, OSAKA 530-6026,
JAPAN, am the translator of the documents attached and I state that the
following is true translations to the best of my knowledge and belief of a
part of JP 10(1988)-270039 A (Date of Application: March 24, 1997).

At Osaka, Japan

DATED this 9/1/2002 (Day/Month/Year)

Signature of the translator

Harumi Sasaki
Harumi SASAKI

Partial Translation of
JP 10(1988)-270039 A

Publication Date : October 9, 1998

5 Application No. : 09090323

Application Date : March 24, 1997

Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.
[Translation of address omitted]

10 Title of the Invention : PASTE NICKEL HYDROXIDE POSITIVE
ELECTRODE PLATE FOR ALKALINE STORAGE
BATTERY

Translation of Column 2, line 33 – Column 4, line 19

15 **[0008]**

[Preferred Embodiment of the Invention]

In the present invention, paste nickel hydroxide positive electrode plate for an alkaline storage battery is formed so as to contain a nickel hydroxide active material coated with a compound containing a cobalt
20 having a valence exceeding 2 as a principal component, and a cobalt compound having a valence of not more than 2. This configuration enables to provide an alkaline storage battery having an excellent high-efficiency discharge performance.

[0009]

25 **[Examples]**

The following description will discuss the present invention in detail, while referring to Examples.

[0010]

(Experiment 1)

30 (Example 1)

A nickel hydroxide active material was obtained in the following manner: nickel hydroxide was precipitated by gradually adding an alkaline aqueous solution to 1.5 M nickel sulfate aqueous solution while stirring the same so that the pH of the 1.5M nickel sulfate aqueous solution was
35 maintained constant, and the precipitate was filtered, washed, and dried. Then, purified water was added to the powder so that the powder was

dispersed therein, and 10wt% cobalt sulfate aqueous solution was added thereto while stirring the same so that the pH was maintained constant, then, filtered, washed, and dried, so that a nickel hydroxide active material coated with cobalt hydroxide was obtained. The coated cobalt hydroxide
5 was bivalent, and a content of the same in the nickel hydroxide active material was 5 wt%.

【0011】

The foregoing active material was subjected to a heat treatment in air at 100°C, so that the coating cobalt hydroxide was oxidized so as to have
10 a valence exceeding 2.

【0012】

Next, 105 parts by weight of the active material, and 5 parts by weight of cobalt hydroxide as a cobalt compound having a valence of not more than 2 were dispersed in 0.4 wt% carboxymethylcellulose aqueous
15 solution, so as to prepare a paste. By filling the paste in nickel foam having a porosity of not less than 95 % (manufactured by Sumitomo Electrical Industries, Ltd., Trade Name: Celmet) and drying and pressing the same, the paste nickel hydroxide positive electrode plate A of the present invention was manufactured.

【0013】

The positive plate A and a known sintered cadmium negative electrode plate that has a sufficiently great capacity than that of the positive electrode and has already been partially discharged by a chemical conversion treatment was rolled in a spiral form, with a polypropylene
25 separator to which hydrophilicity was applied being interposed therebetween, and an aqueous solution containing 7M potassium hydroxide as a principal component was used as an electrolytic liquid. Thus, a closed nickel-cadmium battery A of a KR-AA size (hereinafter referred to as battery A of the present invention) having a nominal capacity of 1000 mAh was
30 manufactured.

【0014】

(Comparative Example 1)

A positive electrode plate B was manufactured in the same manner as that of Example 1 except that the nickel hydroxide active material coated
35 with the cobalt hydroxide that was manufactured by the method described in Example 1 was used without being subjected to the oxidizing treatment,

and further, a battery B for comparison was manufactured.

【0015】

(Comparative Example 2)

5 A positive electrode plate C made of only an active material coated with a cobalt hydroxide having a valence exceeding 2 was manufactured in the same manner as that of Example 1, except that a paste was used that was obtained by dispersing in 0.4 wt% carboxymethylcellulose aqueous solution the nickel hydroxide active material coated with a cobalt hydroxide having a valence exceeding 2 as a result of the oxidizing treatment
10 described in Example 1, and further, a battery C for comparison was manufactured.

【0016】

The foregoing batteries were subjected to the following charging/discharging cycle 5 times: charging for 15 hours at 0.1
15 CmA(100mA) at 25°C, then discharging at 0.2 CmA(200mA) to 1V, thereafter charging for 1.2 hours at 1 Cm(1000mA), then discharging at 1 Cm(1000mA) to 1V. Subsequently, after they were charged under the same conditions, they were discharged at 3 CA(3000mA). Comparison of discharge characteristics exhibited therein is shown in FIG. 1.

20 【0017】

FIG. 1 shows that the battery A of the present invention in which the positive electrode plate A was used that contained the nickel hydroxide active material coated with the cobalt hydroxide having a valence exceeding 2 as well as the cobalt hydroxide as a cobalt compound having a valence of
25 not more than 2 exhibited smaller polarization upon discharge and a greater discharge capacity, as compared with the comparative battery B in which the positive electrode plate B was used that contained the nickel hydroxide active material coated with the cobalt hydroxide having a valence of not more than 2 as well as the cobalt hydroxide having a valence of not more
30 than 2, and the comparative battery C in which the positive electrode plate C was used that was made of only the nickel hydroxide active material coated with the cobalt hydroxide having a valence exceeding 2.

【0018】

This is considered to have been caused for the following reason. In
35 the battery A of the present invention, the added cobalt hydroxide as a cobalt compound having a valence of not more than 2 was dissolved in the

alkaline electrolytic solution, and was deposited on the surfaces of the active materials and in gaps between the active materials. Then, it was converted into oxy-cobalt hydroxide, thereby functioning as a conductant agent. Therefore, the battery A had better electric connection than that of the comparative battery C.

Translation of Column 5, line 37 – Column 6, line 32

【0023】

It should be noted that in the positive electrode plate of the present invention shown in the Examples, cobalt hydroxide was used as a cobalt compound having a valence of 2, but the same effect was achieved in the case where cobalt monoxide, cobalt suboxide, cobalt metal, etc. was used. Furthermore, the method for oxidizing the coated cobalt hydroxide is not limited to that shown in the Examples. It is possible to use known methods such as the method employing an oxidizer such as potassium permanganate, and anodic oxidation, etc. Furthermore, present invention does not obstruct means to improve various properties of the positive electrode plate by coprecipitation of nickel hydroxide with cobalt, zinc, cadmium, etc.

【0024】

Furthermore, needless to say, the paste positive electrode plate of the present invention is effective not only to the nickel cadmium battery, but also in alkaline storage batteries having negative electrodes in which a hydrogen-storing alloy, zinc, iron, etc. is used.

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10270039 A**

(43) Date of publication of application: **09.10.98**

(51) Int. Cl

H01M 4/32

(21) Application number: **09090323**

(22) Date of filing: **24.03.97**

(71) Applicant: **JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD**

(72) Inventor: **SASAKI HIDEKI**

(54) **PASTE NICKEL HYDROXIDE POSITIVE ELECTRODE PLATE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode plate of which high-efficiency discharging characteristic is improved, by providing it with nickel hydroxide active substance coated with compound mainly consisting of over-bivalent cobalt and at most bivalent cobalt compound.

SOLUTION: Amount of compound mainly consisting of over-bivalent cobalt which coats active substance is

1-15 wt.% to the nickel hydroxide. When an alkaline storage battery is composed of such a positive electrode plate, because added at most bivalent cobalt compound solves in alkaline aqueous solution, electrolyte, deposits as cobalt hydroxide on the surface of nickel hydroxide active substances coated with compound mainly consisting of over-bivalent cobalt or in a gap between the active substances, and transforms to oxy-cobalt hydroxide by formation charging or others, electric connection becomes well. Using cobalt monoxide or metallic cobalt instead of cobalt hydroxide, as at most bivalent cobalt, also provides the same effect.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-270039

(43) 公開日 平成10年(1998)10月9日

(51) IntCl.⁶
H 0 1 M 4/32

識別記号

F I
H 0 1 M 4/32

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-90323

(22) 出願日 平成9年(1997)3月24日

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72) 発明者 佐々木 秀樹

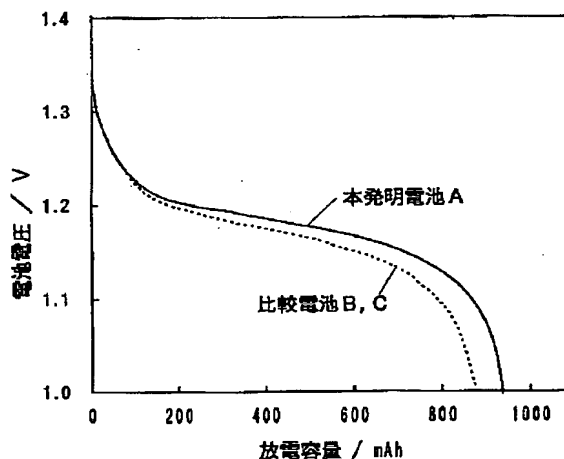
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用ペースト式水酸化ニッケル正極板

(57) 【要約】

【課題】 ペースト式正極板は、低率放電においては焼結式極板よりも高容量となるが、高率放電においては性能が低下する問題があり、グラファイトや金属ニッケル、および酸化コバルト、水酸化コバルトあるいは金属コバルト等のコバルト化合物を導電剤として添加する方法や、前記の導電剤によって水酸化ニッケルを被覆する方法が提案されている。また、被覆したコバルト化合物を酸化処理して導電性の高い2価を超える化合物とする方法も提案されている。2価を超えるコバルト化合物は、それ自身は高導電性をもつが、アルカリ水溶液への溶解度が小さいため安定な状態で存在し、活物質同士は物理的に接触するだけであり、そのために高率放電性能が劣るものと考えられている。

【解決手段】 2価を超えるコバルトを主体とする化合物で被覆された水酸化ニッケル活物質と、2価以下のコバルトを主体とする化合物とを含有することを特徴とするアルカリ蓄電池用ペースト式水酸化ニッケル正極板。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2 価を超えるコバルトを主体とする化合物で被覆された水酸化ニッケル活物質と、2 価以下のコバルトを主体とする化合物とを含有することを特徴とするアルカリ蓄電池用ペースト式水酸化ニッケル正極板。

【請求項 2】 前記水酸化ニッケル活物質を被覆した 2 価を超えるコバルトを主体とする化合物の量が、水酸化ニッケルに対して 1～15 wt %であることを特徴とする請求項 1 記載のアルカリ蓄電池用ペースト式水酸化ニッケル正極板。

【請求項 3】 前記 2 価以下のコバルトを主体とする化合物の量が、水酸化ニッケルに対して 1～15 wt %であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のアルカリ蓄電池用ペースト式水酸化ニッケル正極板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、負極がカドミウム、水素吸蔵合金、亜鉛あるいは鉄等であるアルカリ蓄電池に用いるペースト式水酸化ニッケル正極板に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の携帯電話、ビデオカメラあるいはヘッドホンステレオ等の種々の小型携帯機器の普及にともない、それらの電源としてアルカリ蓄電池は重要な役割を果たしている。アルカリ蓄電池の正極板には、従来、ニッケル粉末を穿孔鋼板に焼結してなる焼結基板に水酸化ニッケル活物質を含浸して製作される焼結式正極板が用いられてきた。しかしながら、焼結基板の多孔度が 80% 程度であることから、焼結式正極板の高容量化には限界があった。

【0003】そこで、発泡ニッケル等の高多孔度の 3 次元多孔体の基板に、粉末状の水酸化ニッケルを種々の添加物と混合した活物質ペーストを充填して製作されるペースト式正極板の開発が進められており、高容量化が達成されている。しかしながら、発泡ニッケル等の 3 次元多孔体は焼結基板よりも空孔径が大きいので、極板の導電性が低くなり、高率放電性能が低下する問題がある。この問題を改善することを目的として、グラファイトや金属ニッケル、および酸化コバルト、水酸化コバルトあるいは金属コバルト等のコバルト化合物を導電剤として添加する方法や、前記の導電剤によって水酸化ニッケルを被覆する方法が提案されている。また、被覆したコバルト化合物を酸化処理して導電性の高い 2 価を超える化合物とする方法も提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ペースト式正極板は、低率放電においては焼結式極板よりも高容量となるが、高率放電においては性能が低下する問題がある。本発明は、これを改善して、高率放電特性の向上したアルカリ蓄電池用ペースト式水酸化ニッケル正極板を提供するこ

とを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】添加したコバルト化合物は、それらが 2 価以下の場合にはアルカリ水溶液に溶解してコバルト錯イオンとなり、水酸化コバルトとして水酸化ニッケル活物質表面あるいは活物質同士の隙間等に析出し、化成充電等によって安定な高次の酸化物であるオキシ水酸化コバルトに変化し、導電剤として作用するため、水酸化ニッケル極板の性能を向上させると考えられている。これに対して、2 価を超えるコバルト化合物は、それ自身は高導電性をもつが、アルカリ水溶液への溶解度が小さいため安定な状態で存在する。

【0006】また、コバルト化合物で水酸化ニッケルを被覆した場合には、コバルト化合物が 2 価以下の場合には溶解して析出するため前記と同様の効果が得られるが、2 価を超える場合には化合物が安定な状態で存在する。後者の場合、活物質同士は物理的に接触するだけであり、そのために高率放電性能が劣るものと考えられている。

20 【0007】本発明は前記課題を解決するべく、2 価を超えるコバルトを主体とする化合物で被覆された水酸化ニッケル活物質と、2 価以下のコバルト化合物とを含有することを特徴とするペースト式水酸化ニッケル正極板を提供するものである。この正極板を用いてアルカリ蓄電池を構成すると、添加した 2 価以下のコバルト化合物は電解液であるアルカリ水溶液に溶解し、2 価を超えるコバルトを主体とする化合物で被覆された水酸化ニッケル活物質の表面および活物質間の隙間に水酸化コバルトとして析出し、化成充電等によってオキシ水酸化コバルトとなるため電気的接続が良好になるものと考えられる。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明では、2 価を超えるコバルトを主体とする化合物で被覆された水酸化ニッケル活物質と、2 価以下のコバルト化合物とを含有するアルカリ蓄電池用ペースト式水酸化ニッケル正極板とする。このように構成することにより、高率放電性能の優れたアルカリ蓄電池を提供することができる。

【0009】

40 【実施例】以下、本発明の詳細を実施例を用いて説明する。

【0010】（実験 1）

（実施例 1）水酸化ニッケル活物質は、1.5M 硫酸ニッケル水溶液の pH が一定に保たれるように攪拌しながら、アルカリ性水溶液を徐々に供給して水酸化ニッケルを沈殿させ、濾過・洗浄・乾燥して得た。つぎに、この粉末に精製水を加えて分散させ、pH を一定に保たれるように攪拌しながら 10 wt % 硫酸コバルト水溶液を加え、濾過・洗浄・乾燥して、水酸化コバルトで被覆された水酸化ニッケル活物質を得た。被覆した水酸化コバル

トは2価であり、その水酸化ニッケル活物質に対する割合は5wt%とした。

【0011】この活物質を、100℃の空气中で熱処理して、被覆した水酸化コバルトを酸化させて2価を超える状態とした。

【0012】つぎに、この活物質105重量部と、2価以下のコバルト化合物として水酸化コバルト5重量部とを、0.4wt%カルボキシメチルセルロース水溶液に分散させてペーストを調製した。多孔度95%の発泡ニッケル（住友電工製、商品名セルメット）にペーストを充填・乾燥・プレスすることにより、本発明によるペースト式水酸化ニッケル正極板Aを製作した。

【0013】この正極板Aと、正極より充分大きな容量をもち化成処理によって部分充電済みの公知の焼結式カドミウム負極板とを、親水性を付与したポリプロピレン製セパレータを介して渦巻状に捲回し、電解液として7M水酸化カリウムを主体とする水溶液を用いて公称容量1000mAh、KR-AAサイズの密閉式ニッケルカドミウム電池A（以下、本発明電池A）を製作した。

【0014】（比較例1）実施例1に記載した方法で作製した前記水酸化コバルトで被覆された水酸化ニッケル活物質を、酸化処理をおこなわないで用いた他は実施例1と同様の方法にて正極板Bを作製し、さらに比較電池Bを製作した。

【0015】（比較例2）前記の実施例1に記載した酸化処理をおこなって2価を超える水酸化コバルトで被覆した水酸化ニッケル活物質を、0.4wt%カルボキシメチルセルロース水溶液に分散させて調整したペーストを用いたほかは、実施例1と同様にして、2価を超える水酸化コバルトで被覆された活物質のみからなる正極板Cを作製し、さらに比較電池Cを製作した。

【0016】以上の電池を、25℃において0.1CmA（100mA）で15時間初充電したのち、0.2CmA（200mA）で1Vまで放電した。さらに、1CmA（1000mA）で1.2時間充電し、1CmA（1000mA）で1Vまで放電するという充放電を5

サイクルおこなった。ついで、同様の条件で充電した後、3CA（3000mA）での放電をおこなった。このときの放電特性の比較を図1に示す。

【0017】図1より、2価を超える水酸化コバルトで被覆された水酸化ニッケル活物質と、2価以下のコバルト化合物である水酸化コバルトを含有した正極板Aを用いた本発明電池Aは、2価以下の水酸化コバルトで被覆された水酸化ニッケル活物質と2価以下の水酸化コバルトを含有する正極板Bを用いた比較電池Bおよび2価を超える水酸化コバルトで被覆された水酸化ニッケル活物質のみからなる正極板Cを用いた比較電池Cに比べて、放電時の分極が小さく、放電容量も大きいことがわかる。

【0018】これは、本発明電池Aでは、2価以下のコバルト化合物である添加した水酸化コバルトがアルカリ電解液に溶解し、水酸化コバルトとして活物質表面および活物質間の隙間に析出した後オキシ水酸化コバルトに変化して導電剤として作用するため、比較電池Cよりも電気的接続が良好になったためと考えられる。

【0019】また、2価の水酸化コバルトで被覆した水酸化ニッケル活物質を用いた比較電池Bでは効果が小さかったのは、添加あるいは被覆した水酸化コバルトの溶解や析出の度が極板内で均一でないことや、化成充電において水酸化コバルトがオキシ水酸化コバルトへの酸化される際に本発明電池Aのように導電性の高い2価を超える水酸化コバルトが存在しないために、その酸化状態が良好でなかったことによる影響と考えられる。

【0020】（実験2）水酸化ニッケルを被覆する2価を超えるコバルト化合物の量、および添加する2価以下のコバルト化合物の量を限定するために、実施例1に準じて、各々の量を変えて種々の極板を製作して、前記と同様の試験をおこなった。試験の結果を、水酸化ニッケル量を100（wt%）として表1に示す。

【0021】

【表1】

10

20

30

水酸化ニッケル 重量部	コバルト化合物		3 C m A 放電容量 mA h
	被覆状態 重量部	添加物 重量部	
100	0.5	5	870
100	1	5	920
100	7	5	930
100	14	5	910
100	15	5	870
100	7	0.5	880
100	7	1	910
100	7	7	940
100	7	14	930
100	7	15	880

表1より、被覆した2価を超えるコバルト化合物の量が1wt%より小さい場合および15wt%以上の場合には放電容量が小さく、適正值は1~14wt%であることがわかる。また、添加した2価以下のコバルト化合物の量が1wt%より小さい場合および15wt%以上の場合には放電容量が小さく、適正值は1~14wt%であることがわかる。

【0022】放電容量が小さかった原因として、被覆した2価を超える水酸化コバルトの量が1wt%未満の場合は、活物質の導電性を向上させる効果が小さいものと考えられる。添加した2価以下の水酸化コバルトの量が1wt%未満の場合は、活物質と基板との導電性を向上させる効果が小さいためと考えられる。一方、被覆した2価を超える水酸化コバルトあるいは添加した2価以下の水酸化コバルトの量が15wt%以上の場合には、水酸化ニッケル活物質の占有体積が小さくなったためと考えられる。

【0023】なお、実施例に示した本発明による正極板では、2価以下のコバルト化合物として水酸化コバルト

20 を取り上げたが、一酸化コバルト、コバルトサブオキサイドや金属コバルトを用いても同様の効果が得られた。また、被覆した水酸化コバルトの酸化方法は本実施例に記載したものによらず、過マンガン酸カリウム等の酸化剤を用いたり、陽極酸化等の公知の方法を用いることが可能である。また、本発明は、水酸化ニッケルにコバルト、亜鉛、カドミウム等を共沈させて正極板の種々の性能を向上させる手段を妨げるものではない。

【0024】また、言うまでもなく、本発明によるペースト式正極板の効果はニッケル・カドミウム電池に限定されるものではなく、負極に水素吸蔵合金、亜鉛あるいは鉄等を用いたアルカリ蓄電池においても有効である。

【0025】

【発明の効果】本発明によるアルカリ蓄電池用ペースト式水酸化ニッケル正極板は、高率放電性能の優れたアルカリ蓄電池を提供するものであり、その工業的価値は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】各電池の放電特性の比較を示した図

【図1】

